Zur Kenntnis

des

Orthophenylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Maurycy Woldenberg.
aus Plock in Russ.-Polen.

Erlangen.
Druck von August Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.
1892.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0015

Einleitung.

Wenn man die Gruppe der aromatischen Diamine näher betrachtet, so sieht man, dass die Orthoverbindungen weit weniger bekannt sind, als die Meta- und Paraverbindungen.

Das ist der Grund, wesshalb ich mich auf Anregung von Herrn Prof. O. Fischer mit der Untersuchung der Orthodiamine beschäftigt habe.

Da die bevorstehende Arbeit ausschliesslich über Alkylsubstitutionsprodukte und Condensationen des Orthophenylendiamins handelt, so halte ich es nicht für überflüssig, über das o-Phenylendiamin selbst und über dessen bis jetzt bekannten Alkylsubstitutionsprodukte in Kürze zu berichten.

Das o-Phenylendiamin wurde zuerst von P. Griess im Jahre 1871 beim Glühen der beiden o-Diamidobenzoësäuren mit Baryt erhalten (J. pr. [2.] 3. 143).

Im Jahre 1871 hat es A. Rinne und Zincke aus o-Dinitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt (B. VII. 1374); im selben Jahre erhielt es V. Mayer und Wurster (A. 171. 63) später Hübner (A. 209. 360) indem sie das p-Brom-o-Nitranilin zunächst mit Zinn und Salzsäure reduciert, dann mit Natriumamalgam entbromt haben. Durch diese Darstellungsweise wurde auch die Stellung der Amidogruppen zu einander im Griess'schen Phenylendiamin bestimmt. (A. 171. 63).

Später erhielt man es durch Reduktion von o-Nitranilin mit Zinn und Salzsäure und aus p-Brom-Acetanilid, welches in das o-Amido-p-bromanilin überführt und dann durch Kochen mit Zinkstaub entbromt wurde (Sandmayer B. 19. 2653).

Was die Substitutionsprodukte des o-Phenylendiamins betrifft, so sind ausser verschiedenen Nitrokörpern, Chinoxalinen, Sulfosäuren, Harnstoffen, Senfölen, Aldehydinen etc. folgende alkylirte o-Phenylendiamine bekannt:

Orthoamidoaethylanilin $NH_2C_6H_4NH \cdot C_2H_5$ erhalten durch Reduktion von o-Nitroaethylanilin (Hempel, J. pr. [2.] 39. 199.

Aethylenphenylendiamin $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}C_2H_4$

dargestellt durch Erhitzen von Brenzkatechin mit salzsaurem Aethylendiamin; aus Chinoxalin durch Natrium (Merz, Ris. B. XX 1181).

Methylaethylenphenylendiamin $C_6H_4\begin{smallmatrix}N(CH_3)\\NH\end{smallmatrix}C_2H_4$

aus Aethylenphenylendiamin und Jodmethyl; bei der trockenen Destillation des Trimethylderivates $C_6H_4 \cdot N_2(C_2H_4)(CH_3)_2\ CH_3J$, welches wiederum beim Erhitzen von Aethylenphenylendiamin mit Jodmethyl und Holzgeist entstanden ist (Ris B. XXI. 379).

Propylenphenylendiamin $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}C_3H_6$

enstanden durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Propylendiamin (Ris B. XXI. 382).

Methenylphenylendiamin $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}CH$

aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure (Wundt, B. 11. 126, O. Fischer, B. XXII. 645).

Methylmethenylphenylenamidin $C_6H_4\begin{smallmatrix}N(CH_3)\\N\end{smallmatrix}CH$

aus Methenylphenylenamidin mit CH_3J und Holzgeist (O. Fischer, B. XXII. 644).

Aethenylphenylenamidin $C_8H_8N_2$ beim Behandeln von o-Nitracetanilid mit Zinn und Essigsäure (Hübner, A. 209. 353); aus Acet-p-Brom-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (Hübner) oder beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Eisessig (Ladenburg, B. VIII. 677).

Aethenyl-o-aethylphenylenamidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5) \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot CH_3$ (Hempel J. pr. [2] 39 · 200)

o-Amidoaethylacetanilid $NH(C_2H_5)C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ aus o-Amidoaethylanilin und Essigsäureanhydrid (Hempel, J. pr. [2] 39. 200).

Propenylphenylenamidin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot C_2H_5$ aus o-Phenylendiamin und Propionsäure (Wundt, B. XI. 829); beim Behandeln von Propionyl-o-Nitracetanilid mit Zinn und Eisessig (E. Smitt, Ann. 6. 172).

Benzenylphenylendiamin $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (Hübner, A. 208. 302).

Benzenyldimethylphenylenamidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(CH_3)_2OH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ aus dem beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit CH_3J entstehenden Superjodid, durch Kaulilauge (Hübner, A. 210. 355).

Benzenylaethylphenylenamidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5) \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ beim Erhitzen von Benzenyldiaethylphenylenamidinchlorid [Howe A. 5. 421).

Benzenyldiaethylphenylenamidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)_2OH \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5$, aus dem beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Jodaethyl entstehenden Superjodid durch Kalilauge. (Hübner, A. 210. 358).

Ausser diesen Alkylsubstitutionsprodukten des o-Phenylendiamins hat A. Hempel unter dem Namen: „Über Alkyl-o-phenylendiamine und daraus hervorgehende Verbindungen“ (Journal f. prakt. Chemie 41 . 161 — 178) die Überführung des o-Amidophenylhydrazins in α-Phentriazin veröffentlicht.

Dabei wurden folgende Umsetzungen vorgenommen: Das durch Erhitzen aus o-Nitrophenolaethylenaether mit alkoholischem Aethylamin im Rohr erhaltene o-Nitroaethylanilin, ein nicht unzersetzt siedendes Öl, wurde in conc. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt und so in o-Nitronitrosoaethylanilin Schmp. 30° übergeführt. Saure Reduktionsmittel verwandelten diese Verbindung und die entsprechende bei 36° schmelzende Methylverbindung nicht in Hydrazine, sondern in Alkyl-o-phenylendiamine; alkolisches Schwefelammonium aber reduciert zu o-Amidophenylaethylhydrazin bezw. Amidophenylmethylhydrazin, beides leicht verharzende Öle. Ihre in ätherischer Lösung mit berechneter Menge Acetylchlorid hergestellten Acetverbindungen sind feste Körper. Mengt man das Acet-o-amidophenylhydrazin mit Phosphorsäureanhydrid, lässt das Gemenge einige Tage im Exsiccator stehen, löst in Wasser, neutralisiert mit Soda und extrahiert mit Äther, so erhält man das α-Phentriazin in Form gelber Krystalle. In ähnlicher Weise erhält man aus o-Amidophenylmethyltriazin in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, Neutralisation mit Soda und Extraktion mit Äther das α-Methylphentriazin. Behandelt man Alkyl-o-phenylendiamin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so erhält man Alkylazimidobenzole (Ber. XIX. 1758 und XX. 299). Behandelt man aber ihre in ätherischer Lösung hergestellten Acetverbindungen mit salpetriger Säure, so entstehen nicht die erwähnten Nitroso-acetalkyl-o-phenylendiamine.

Das Äthenylaethyl-o-phenylenamidin wurde auf viererlei Art erhalten: Durch Versetzen von Äthyl-

o-phenylendiamin mit Acetanhydrid; durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Acetylchlorid; durch Reduktion des durch Einwirkung von Acetylchlorid auf o-Nitroaethylanilin entstehenden Acetylderivates mit Zinn und Sälzsäure; durch Behandlung von Acet-o-amidophenylmethylhydrazin mit Phosphorsäureanhydrid in der Wärme (Ber. XXIII. 326c).

Von O. Fischer und M. Busch wurde das Monometyl-o-phenylendiamin dargestellt, worauf ich noch an geeigneter Stelle zurückkommen will.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Methylalkohol auf das o-Phenylendiamin.

Um das Tetramethyl-o-phenylendiamin zu erhalten, wurde 1 Mol. salzsaures-o-Phenylendiamin mit 4 Mol. Holzgeist in ein Rohr eingeschmolzen und 3 Stunden im Schiessofen auf 180° C erhitzt. Dass eine Reaktion stattgefunden hat, bezeugte die Farbenänderung der Mischung (tief grün) und der sehr grosse Druck, der sich beim Öffnen des kaltgewordenen Rohrs bemerkbar machte. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgespühlt und, um aus dem gebildeten salzsauren Salz die freie Base zu erhalten, mit Natronlauge versetzt. Es hat sich ein Öl ausgeschieden, welches zur Reinigung mit Wasserdämpfen, mit denen es flüchtig ist, übertrieben wurde. Um dasselbe aus dem wässerigen Destillat zu gewinnen, wurde letzteres mit Natronlauge versetzt, mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung mit Ätzkali getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dunkles dickflüssiges Öl zurück.

Bei solchen Versuchen kommt es, trotz noch so genauer Anwendung der berechneten Mengenverhältnisse nie vor, dass die Substitution quantitativ erfolgt; es bilden sich dabei immer Nebenprodukte (im vorliegenden Falle Mono-, Di-, und Trisubstitutionsprodukte des o-

phenylendiamins), die aber in der Regel nur einen ganz kleinen Teil der Gesammtausbeute ausmachen.

So sollte es auch in diesem Falle sein. Das so erhaltene Öl sollte, den angewandten Mengenverhältnissen nach zu urteilen, zum grössten Teil aus dem Tetramethyl-o-phenylendiamin bestehen; doch ging diese Reaktion nicht so glatt vor sich.

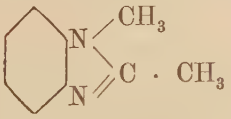
Um das gesuchte Tetramethylsubstitutionsprodukt rein zu bekommen, hat man das erhaltene Öl der fractionierten Destillation unterworfen, doch merkte man bei bei dieser Operation kein sprungweises Steigen der Temperatur, vielmehr stieg die Quecksilbersäule im Thermometer schon von 120° an ganz allmählich in die Höhe, so dass man nicht im Stande war, zu unterscheiden, wann eine Fraction zu Ende war und wann die neue anfing.

Wiederholte Versuche gaben dasselbe Resultat. Auf diese Weise also war die Trennung der vier einzelnen Methylsubstitutionsprodukte nicht zu bewerkstelligen. Da man von Mono-, Di- und Trimethyl-o-phenylendiamin durch Essigsäure zu Acetylverbindungen gelangen musste, die feste und — im Gegensatz zu Tetramethyl-o-phenylendiamin — nicht flüchtige Körper sein sollen, wurde dieses Öl im Kölbchen zunächst mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde gekocht, dann der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gegossen, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Als die Essigsäure beinahe vollständig abgedampft war, zeigten sich im Rückstande grosse lange Nadeln, die so hygroskopisch waren, dass sie sofort nach der Wegnahme der Schale vom Wasserbade zerflossen sind.

Nun wurde der Schaleninhalt in ein Fractionskölbchen gefüllt und fractioniert. Zunächst ging bei 138° die überschüssige Säure über; die Fraction von 139° bis 260° bestand aus einem Gemisch von Essig-

säure und einem Öl, dann stieg die Quecksilbersäule plötzlich auf 287° und es destillierte ein gelblich gefärbtes Öl über, das teilweise schon im Kühlrohr zu schönen, weissen strahlförmig gruppierten Nadeln erstarrte. Dabei ging auch noch ein Öl über, das nicht fest werden wollte. Bei 310° wurde die Destillation unterbrochen. Da Versuche zeigten, dass der krystallinische Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, während das dabei erhaltene Öl flüchtig ist, so wurde die Fraction von 287° bis 310°, um auf diese Weise zur Trennung dieser beiden Körper zu gelangen, mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Das Öl ging über, während der krystallinische Körper, der in der Hitze im Wasser gelöst war, zurückblieb und beim Erkalten der Lösung wieder auskrystallisierte. Derselbe wurde dann abfiltriert, mit kaltem Wasser von der Natronlauge befreit, dann im heissen Wasser gelöst, mit Tierkohle behandelt und ein paar Mal aus heissem Wasser auskrystallisiert. Er krystallisierte in schönen, farblosen, seidenglänzenden Fädchen vom Schmelzpunkt 112° C.

Die Analyse dieses Körpers deutete nicht auf das gesuchte Tetramethyl-o-phenylendiamin, sondern auf die Anhydrobase: Aethenylmethylphenylendiamin von der Formel



0 · 1991 gr Substanz gaben 0 · 5379 gr · CO_2
0 · 1246 gr H_2O

0 · 1624 gr Substanz gaben 27 cc. feuchten Stickstoffgases bei 13° C und 744 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	73 · 97	73 · 67
H_{10}	10	6 · 85	6 · 97
N_2	28	19 · 18	19 · 22
	146	100 · 00	

Das von der Anhydrobase durch Wasserdämpfe abgeschiedene Öl ist in der Kältemischung teilweise zu schönen Nadeln erstarrt, welche aber schon bei der Zimmertemperatur zerflossen sind. Ebenso zerfliesslich zeigte sich das salzsaure Salz, welches aus diesem Öl durch alkoholische Salzsäure dargestellt worden ist. Dagegen erhielt man ein krystallinisches Platindoppelsalz, welches aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Base durch Platinchlorid entstanden ist. Doch hat die Platinbestimmung auf keinen von den — bei dieser Reaktion möglicher Weise gebildeten — Körper gestimmt; unter der Annahme also, dass man es hier mit einer Mischung von mehreren Körpern zu thun hat, wurden aus dem in der Kältemischung halb erstarrten Gemisch ein paar Krystalle herausgenommen und auf den Thonteller geschmiert. Es blieben Krystalle zurück, während das Öl aufgesaugt wurde; man löste die Krystalle im heissen Wasser und als sie sich wieder ausgeschieden hatten, wurden sie abfiltriert, getrocknet und auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie schmolzen bei 112° und so ergaben sie sich als dieselbe Anhydrobase, die schon bestimmt und oben besprochen wurde. Auch ihr krystallhabitus hat dieses bestätigt. Die Base ist also scheinbar bei der Behandlung des Gemisches mit Wasserdämpfen spurenweise übergeschleudert worden.

Die Fraction zwischen 139° und 260°, die aus einem Gemisch von Essigsäure und einem Öl bestand, wurde wiederum mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Aus dem Destillat, in welchem sich beim Versetzen mit Natronlauge ein Öl abgeschieden hat, wurde diese ölige Base mit Äther ausgezogen, mit Ätzkali getrocknet, vom Äther befreit und der fractionierten Destillation unterworfen. Der grösste Teil der Flüssigkeit ging zwischen 200° — 230° über. Nach mehrmaligem Fractionieren erhielt man ein

Öl, welches einen ziemlich konstanten Siedepunkt zwischen 215° — 218° zeigte. Es hatte einen starken fischartigen Dimethylanilinähnlichen Geruch, war in viel kaltem Wasser löslich und wollte nicht einmal in der Kältemischung erstarren. Dies schien das gesuchte Tetramethyl-o-phenylendiamin zu sein, doch war die Ausbeute so schlecht, dass man mit dem aus 5 gr salzsauren o-Phenylendiamin erhaltenen reinen Öl vom Siedepunkt 215° — 218° C nichts anfangen konnte. Mehrmalige Versuche haben dasselbe Resultat erzielt: Die Hälfte der Ausbeute war immer das Aethenylmethylphenylenamidin. — Aus diesem Grunde wurden die Versuche anders eingeleitet: Man hat Methyljodid auf das o-Phenylendiamin einwirken lassen, wobei in der That bessere Resultate erzielt worden sind.

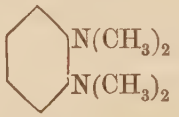
Darstellung des Tetramethyl-o-Phenylendiamins durch Einwirkung von Jodmethyl auf das o-Phenylendiamin.

Nach einer ähnlichen Arbeit von St. Niementowski (Berichte XX. 1. 1886) über Methylirung von Aethenyltoluylenamidin wurden 5 gr. o-Phenylendiamin mit 20 gr Jodmethyl und mit einem gleichen Volumen Methylalkohol in ein Rohr eingeschmolzen und 10 Stunden lang auf 120° — 130° im Schiessofen erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in ein Kölbchen ausgeschüttet, dann auf dem Wasserbade zur Verjagung des Methylalkohols erhitzt.

Es blieben lange Nadeln zurück, die jedenfalls das Jodmethylat des Tetramethyl-o-phenylendiamins darstellten. Dieselben wurden in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Das Destillat, zunächst farblos, dann rot, nach längerem Stehen beinahe schwarz gefärbt, wurde wie bei der oben beschriebenen Einwirkung mit Natronlauge versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Ätzkali getrocknet, vom Äther befreit und der fractionierten Destillation unterworfen.

Das meiste Öl ging bei 205° — 230° über und es war dermassen gegen Luft und Licht empfindlich, dass es sich schon auf dem Wege vom Fractionskölbchen, aus dem es ganz farblos destillierte, bis zum Ende des Kühlrohrs gelblich färbte und, nachdem es einige Zeit im geschlossenen Gefäss dem Licht ausgesetzt war, ganz schwarz wurde. (Dieselbe Erscheinung machte sich übrigens auch bei der oben angegebenen Einwirkung geltend). Nach ein paarmaliger Fraction zeigte es den konstanten Siedepunkt 215° — 218°; mithin besass der Körper denselben Siedepunkt und dieselbe Unbeständigkeit gegen Luft und Licht wie das Öl, welches man bei der Einwirkung von Holzgeist auf o-Phenylendiamin erhalten hat. Dieses Öl wurde auch trotz vieler Versuche nicht fest, und da es wegen seiner leichten Flüchtigkeit nicht gut als solches analysiert werden konnte, musste es als Salz bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde das salzsaure Salz von dieser Base dargestellt, welches auch Aufschluss über die Zusammensetzung des Öls gab.

Es stimmte für das Salz des Tetramethylorthophenylendiamins von der Formel



Das Tetramethyl-o-phenyldiamin ist ein ziemlich dickflüssiges Öl vom starken, fischartigen, dimethylanilinähnlichen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 215° — 218° C unter 735 M.M. Druck. Wie schon oben erwähnt, ist es mit Wasserdämpfen flüchtig, in viel Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Holzgeist, Chloroform löslich, in Natronlauge unlöslich.

Wenn man es mit Salzsäure ansäuert und mit Natriumnitrit versetzt, giebt es zunächst ein gelbes Öl, das zu roten, feinen Nadeln erstarrt. Dieser rote

Körper ist in Wasser sehr schwer löslich. Filtriert man nun denselben ab, so scheiden sich im Filtrat nach einiger Zeit gelbe Flocken ab, die, mit Ammoniak übersättigt, sich mit grüngelber Farbe in Äther lösen. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches die Nitrosoverbindung des Tetramethyl-o-phenylendiamins zu sein scheint. Der zunächst ausgeschiedene rote Körper ist wahrscheinlich eine Nitroverbindung.

Das salzsaure Salz des Tetramethyl-o-phenylendiamins wurde aus der Base gemacht, indem man dieselbe in wenig absolutem Alkohol und absolutem Äther löste und die Lösung mit starker alkoholischer Salzsäure versetzte. Es kamen in kurzer Zeit kleine farblose Prismen, die in dunklen Gefässen aufbewahrt werden mussten, da sie sich am Licht sehr rasch rot färbten. Sie lösen sich äusserst leicht in Wasser, so dass ein Tropfen Wasser die Krystallisation des Salzes verhindert; auch sind sie im absoluten Alkohol ziemlich leicht löslich, nicht aber im absoluten Äther. Dieses Salz wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert; im Exsiccator, dann im Toluolbad getrocknet. Es schmilzt bei 180° C.

Die Analyse deutete auf die Formel

0 · 2278 gr Substanz gaben — 0 · 4210 gr · CO_2
— 0 · 1637 gr · H_2O
0 · 3507 gr „ „ 0 · 4213 gr AgCl.
0 · 2105 gr „ „ 22 CC · feuchtes Stickstoffgases bei 13° C und 736 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	50 · 63	50 · 35
H_{18}	18	7 · 59	8 · 00
N_2	28	11 · 82	11 · 94
Cl_2	71	29 · 96	29 · 71
	237	100 · 00	

Auch ein schönes Platindoppelsalz gab das Tetramethyl-o-phenylendiamin. Es wurde eine wässerige Lösung von salzsaurem Tetramethyl-o-phenylendiamin mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid in der Wärme zusammengebracht; es schieden sich sofort braunrote Würfel, die das Platindoppelsalz des Tetramethyl-o-phenylendiamins darstellten. Da die beiden angewandten Substanzen absolut rein waren, war es unnötig, dieses Doppelsalz noch einmal umzukrystallisieren, dasselbe war analysenrein, was die Platinbestimmung auch bestätigt hat:

entsprechend der Formel:

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \cdot HCl \right)_2 PtCl_4$$

gaben 0 · 2447 gr Substanz — 0 · 0647 gr Platin

Berechnet	Gefunden
Pt % 26 · 32	26 · 44.

Ein Versuch ein Golddoppelsalz zu erhalten, ist misslungen; das Goldchlorid wurde, als es mit dem salzsauren Salz der Base zusammengebracht worden, ist zu metallischem Gold reduciert.

Ebensowenig ist eine Condensation des Tetramethyl-o-phenylendiamins mit p-Nitrobenzaldehyd gelungen.

Um einen Triphenylmethanabkömmling zu erhalten, wurden 2 Mol. von der Base mit 1 Mol. des Aldehyds längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem keine Reaktion eingetreten zu sein schien, wurde zu dieser Mischung als Condensationsmittel in einer Probe concentrierte Salzsäure, in der anderen Chlorzink hinzugefügt; doch ist auch trotzdem keine Reaktion eingetreten, was sich bei der nachträglichen Behandlung mit Wasserdämpfen bestätigt hat; man gewann beide Substanzen unangriffen wieder.

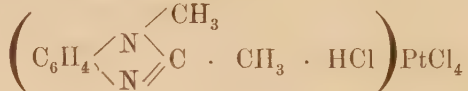
Darstellung des Äthenylmethylphenylenamidins aus o-Phenylendiamin durch Behandlung desselben mit Essigsäureanhydrid und nachträgliche Methylirung.

Um die — bei der Einwirkung von Methylalkohol auf o-Phenylendiamin als Nebenprodukt erhaltene — Anhydrobase aus Äthenylphenylenamidin zu erhalten, wurde das letzte nach Ladenburg [B. 8. 677] auf folgende Weise dargestellt: es wurde o-Phenylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht, dann das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt. Die beim Erkalten fest gewordene Masse wurde mit Natronlauge behandelt, mit Äther ausgezogen, mit Ätzkali getrocknet, von Äther befreit und der fractionierten Destillation unterworfen. Über 300° ging ein dickflüssiges Öl über, welches schon am Ende des Rohrs vom Fractionskolben erstarrt ist. Dieser feste Körper wurde ein paar Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den von Ladenburg für Äthenyl-o-phenylenamidin angegebenen Schmelzpunkt.

Nun wurden gleiche Moleküle von dieser Base mit Jodmethyl in ein Rohr eingeschmolzen und ein paar Stunden im Schiessofen auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einem Kolben mit Wasser ausgespühlt, mit Natronlauge behandelt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Ätzkali getrocknet, vom Äther befreit und fractioniert. Bei 290° ging ein Öl über, das im Kühlrohr zu sternförmig gruppierten Nadeln erstarrt ist. Dieses festgewordene Öl wurde ein paar Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert und es schmolz, nachdem es trocken war, bei 112° C, welcher Schmelzpunkt mit dem des — bei der Einwirkung von Holzgeist auf o-Phenylendiamin und nachträglicher Behandlung mit Essigsäureanhydrid — als Nebenprodukt erhaltenen Körpers übereinstimmte.

Das Athenylmethylphenylenamidin liefert in Alkohol und Äther gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt, ein wunderschön krystallisierendes äusserst leicht in Wasser lösliches salzsaures Salz. Seine Krystallform, welche lebhaft an Bergkrystall erinnert, gehört dem hexagonalen X-System an mit deutlich und regelmässig ausgebildeten Prismen- und Pyramidenflächen. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig und lichtbrechend. Dieselben geben, in Wasser gelöst und mit einer heissen Platinchloridlösung versetzt ein schönes in braunen Nadeln krystallisierendes Platindoppelsalz.

Die Platinbestimmung dieses Salzes ergab, entsprechend der Formel



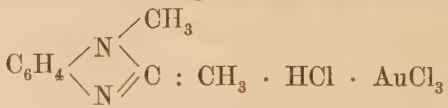
folgendes:

0 · 2901 Substanz gaben 0 · 0799 gr Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt $^0/_0$ 27 · 67	27 · 54

Die wässerige Lösung von salzsaurem Äthenylmethylphenylenamidin giebt mit einer heissen Lösung von Goldchlorid auch ein Doppelsalz, das sich sofort beim Zusammenbringen der beiden Substanzen in sehr schönen goldfarbigen, glänzenden Fädchen ausscheidet.

Die Goldbestimmung deutete auf die Formel



0 · 1888 gr Substanz gaben 0 · 0764 gr · Au

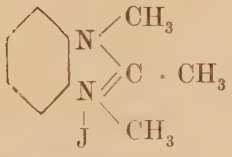
Berechnet	Gefunden
Au $^0/_0$ 40 · 41	40 · 44

Einwirkung von Jodmethyl auf Äthenylmethylphenylenamidin.

Gleiche Moleküle von der Anhydrobase und Jodmethyl wurden mit wenig Methylalkohol als Lösungs-

mittel in ein Rohr eingeschmolzen und ein paar Stunden im Schiessofen auf 100° erhitzt. Nach der vollendeten Reaction schieden sich in kalt gewordenem Rohr grosse Prismen aus. Der Röhreninhalt wurde in ein Becherglas gebracht und auf dem Wasserbade zum Verjagen des Methylalkohols erhitzt. Der hinterbliebene feste Körper wurde ein paar Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und getrocknet, worauf er den Schmelzpunkt 254° zeigte.

Der Jodbestimmung zufolge ist das ein Jodmethyladditionsprodukt des Äthenylmethylphenylenamidins von der Formel



0 · 2061 gr Substanz gaben 0 · 1671 gr · AgJ.

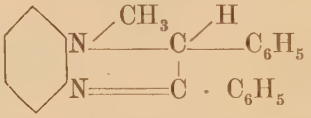
Berechnet	Gefunden
J % 44 · 10	43 · 81 %

Dieser Körper löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Wasser, nicht aber in Äther, durch welchen er aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann; doch erhält man ihn auf solche Weise nicht krystallinisch, sondern amorph. Am schönsten krystallinisch erhält man denselben (in ganz langen farblosen Prismen), wenn man ihn in Methylalkohol löst und den Holzgeist langsam verdampfen lässt. Aus Alkohol krystallisiert er in weissen perlmutterartig glänzenden Blättchen.

Darstellung des Monomethyl-o-phenylendiamins durch Einwirkung von Methyljodid auf o-Nitranilin und die darauffolgende Reduction.

Wie oben erwähnt, ist dieser Körper von O. Fischer und M. Busch schon einmal aus o-Nitranilin dargestellt worden, indem diese Base mit 1 Mol. Jod-

methyl unter Druck auf 110° erhitzt wurde, mit Natronlauge versetzt und mit Äther extrahiert. Zur ätherischen Lösung wurde conc. Salzsäure hinzugesetzt und vollständig ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Natriumnitrit bildete sich Nitro-o-phenylmethylnitrosamin, welches mit Äther ausgeschüttelt wurde. Dasselbe bildet ein rotgelbes Öl, welches in der Kältemischung erstarrt und identisch mit dem von A. Hempel [Journal für prakt. Chem. 41 · 168] erhaltenen Produkt ist. Dieses Nitro-o-phenylmethylnitrosamin wurde mit Zinn und Salzsäure zu Monomethyl-o-phenylendiamin reduciert; doch wurde die auf solche Weise erhaltene Base nicht analysiert; es ist nur mit ihr eine Condensation mit Benzoïn gemacht worden, die als Endresultat das Methyldiphenylhydrochinoxalin von der Formel



ergab. Dieser Körper wurde nun analysiert. Auch ist aus demselben durch Eisenchlorid eine Ammoniumbase erhalten worden, die wiederum nicht bestimmt wurde.

Dasselbe Monomethyl-o-phenylendiamin erhielt ich auf folgende Weise:

20 gr o-Nitranilin wurden mit 1 Mol. Jodmethyl in ein Rohr eingeschmolzen und circa 6 Stunden im Schiessofen auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser in einen Kolben ausgespült und, um die freie Base aus dem bei dieser Einwirkung gebildeten jodwasserstoffsauren Salz zu erhalten, mit Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Öl mit Wasserdämpfen, mit denen es flüchtig war, behandelt. Es destillierte eine reichliche Menge Öl, welches zunächst hell war, sich in viel Wasser löste und dann sehr schnell die wässerige Lösung rot färbte. Das Destillat wurde, da

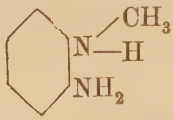
es in Natronlauge unlöslich war, mit derselben versetzt, mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde einen Tag mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abfiltrieren der ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers blieb ein dickflüssiges schwarzes Öl zurück, welches aus Monomethyl-o-nitranilin mit etwaiger Beimengung des unveränderten o-Nitroanilins bestand.

Um aus dem Monomethyl-o-nitranilin das Monomethyl-o-phenylendiamin zu erhalten, musste man es reducieren, was durch granuliertes Zinn und Salzsäure bewerkstelligt wurde. Die Reduction geht sehr glatt vor sich, besonders wenn man das Monomethyl-o-nitranilin in Salzsäure löst und die Lösung tropfenweise dem Reductionsgemisch (Zinn und Salzsäure zuführt. Das Gemisch darf sich während des Eintragens des salzsauren Salzes der Base nicht zu sehr erwärmen, sonst erzielt man eine sehr schlechte Ausbeute. Bei einer zu starken Erwärmung muss man das Gemisch abkühlen, doch, nachdem alles Salz der Base eingetragen worden und die Hauptreaction zu Ende ist, ist es ratsam, den Kolben mit der Reductionsmischung noch circa 1 Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen; die Reduction ist zu Ende, wenn die ursprünglich rotgefärbte Flüssigkeit ganz entfärbt wird.

Um die freie Base aus dem bei der Reduction gebildeten Monomethyl-o-phenylendiaminchlorhydrat zu erhalten, wurde das Reductionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge behandelt. Durch Wasserdämpfe liess sich das Monomethyl-o-phenylendiamin vom o-Phenylendiamin, welches sich durch Reduction des unveränderten o-Nitranilins gebildet hat, gut trennen, da das o-Phenylendiamin, im Gegensatz zu seinen Methylsubstitutionsprodukten mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Das dabei erhaltene Destillat, das sich ausserordentlich rasch dunkel färbte, wurde mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische

Lösung wurde, nachdem sie 24 Stunden mit Ätzkali getrocknet war, abfiltriert, der Äther abdestilliert. Es blieb ein schwarzes Öl zurück, welches fractioniert wurde.

Die Hauptfraction war zwischen 230 — 260° C. Nach ein paarmaligem Fractionieren erhielt man ein Öl vom konstanten Siedepunkt 243° — 248° C bei 736 mm Druck. Wie es sich später gezeigt hat, war es das Monomethyl-o-phenylendiamin von der Formel



Es war gegen Luft und Licht so unbeständig und empfindlich, dass es schon beim Fraktionieren, trotzdem es aus dem Kölbchen ganz farblos herauskam, sich beim Fliessen durch das Kühlrohr rot färbte. Am darauffolgenden Tage wurde es trotz der dunklen Flasche, in der es aufbewahrt war, ganz schwarz.

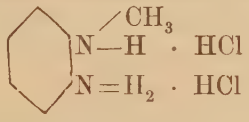
Was die Ausbeute anbetrifft, so war sie trotz Anwendung aller Vorsichtsmassregeln sehr schlecht: sie betrug 16 gr reines Monomethyl-o-phenylendiamin aus 40 gr o-Nitranilin, was 40° ausmacht (theoretisch sollte es 90 · 46°/$_0$ liefern.)

Da das Monomethyl-o-phenylendiamin ebenfalls wie das Tetramethylsubstitutionsprodukt eine ölige, leicht flüchtige Substanz ist, und als solche nicht gut bestimmt werden konnte, so wurde sie als salzsaures Salz bestimmt. Das salzsaure Salz dieser Base wurde in einer ganz analogen Weise dargestellt, wie das salzsaure Tetramethyl-o-phenylendiamin. Eine concentrierte alkoholische Lösung von der Base, der ein wenig Äther hinzugefügt war, wurde mit starker alkoholischer Salzsäure versetzt, doch zeigten sich nach langem Stehen der Mischung keine Krystalle. Da man Salze aus ihren alkoholischen Lösungen meistens durch Zusatz von

Äther krystallinisch ausfällen kann, so wurde dieser Versuch auch hier gemacht. Das Salz ist zwar gefällt worden, doch nicht krystallinisch, sondern als eine teils weiss, teils rosa gefärbte, klebrige, sich ziehende Masse, die sich in Alkohol ziemlich schwer löste und wenn sie einmal gelöst war, aus der Lösung erst nach ein paarwöchentlichem Stehen auskrystallisierte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man zwar rotgefärbte, aber doch wohl ausgebildete rhombische Krystalle.

Bevor das Salz analysiert worden ist, wurde es längere Zeit im Exsiccator, dann im Toluolbad getrocknet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191°.

Die Analyse gab entsprechend der Formel:



folgende Zahlen:

0 · 3924 gr Substanz gaben 0 · 5714 gr · AgCl
0 · 2140 „ „ „ 27 · 5 cc. feuchten Stickstoffgases bei 16° C und 740 mm Druck
0 · 1823 gr Substanz gaben 0 · 2865 gr · CO_2
0 · 1060 gr · H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	43 · 08	42 · 86
H_{12}	12	6 · 15	6 · 47
N_2	28	14 · 36	14 · 58
Cl_2	71	36 · 41	36 · 02
	195	100 · 00	

Versuche ein Platin- und Golddoppelsalze zu erhalten, blieben erfolglos. Es wurde jedesmal sowohl das Platinchlorid wie das Goldchlorid zu metallischem Platin resp. Gold reduciert.

Aus diesem Monomethyl-o-phenylendiamin versuchte ich wiederum direkt die oben beschriebene An-

hydrobase, das Äthenylmethylphenylenamidin, zu erhalten, was mir auch gelang.

Ein wenig von der Base wurde längere Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand fractioniert. Bei 290° — 305° C ging ein Öl über das sofort zu concentrisch gruppierten Nadeln erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Trocknen, zeigte dieser Körper den Schmelzpunkt bei 112°; somit war er identisch sowohl mit der — als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Methylalkohol auf o-Phenylendiamin und nachträgliche Behandlung mit Essigsäureanhydrid — erhaltenen Anhydrobase, als auch mit dem — durch Darstellung von Äthenylphenylenamidin und Methylirung desselben — entstandenen Körper.

Condensation des Monomethyl-o-Phenylendiamins mit o-Nitrobenzaldehyd.

Ein Molekül der Base wurde mit 1 Mol. des Aldehyds unter Zusatz vom absoluten Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei gebildete Öl wurde im absoluten Alkohol heiss gelöst und es krystallisierte, nachdem die Lösung erkaltet war, in schönen gelben Blättern aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper scharf bei 144° C.

Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser.

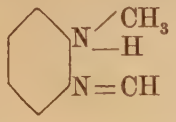
Seine Analyse ergab folgendes:

0 · 1765 gr Substanz gaben 0 · 4261 gr · CO_2
0 · 0825 gr · H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C %	65 · 88	65 · 83
H %	5 · 10	5 · 21.

Da sich dieser Körper durch Kochen mit ver-

dünnten Säuren verseifen liess, so ist es anzunehmen, dass er folgende Konstitutionsformel besitzt:



$$N=CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2.$$

Condensation des Monomethyl-o-phenylendiamin mit Salicylaldehyd.

Gleiche Moleküle der Base und des Aldehyds wurden mit absolutem Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten bildete sich ein kaum bewegliches Öl, welches allmählich zu gelben Krystallen erstarrte.

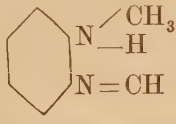
Der so erhaltene Körper löste sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser und Ligroin. Da die angewandten Substanzen vollständig rein waren, und der entstandene Körper nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen scharfen Schmelzpunkt zwischen 110° — 111° zeigte, so wurde er auch ohne Umkrystallisieren analysiert.

Die Analyse ergab Folgendes:

0 · 3104 gr Substanz gaben 0 · 8439 gr · CO_2
0 · 1764 gr · H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C %	74 · 34	74 · 14
H %	6 · 19	6 · 33.

Da sich dieser Körper durch verdünnte Säuren in seine Compenenten zerlegen liess, ist es anzunehmen, dass er folgende Constitution besitzt.



$$N=CH \cdot C_6H_4OH.$$

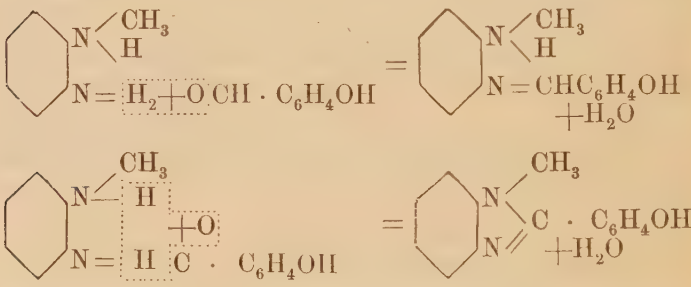
Jetzt wurde dieser Körper öfters aus heissem Alkohol umkrystallisiert; er wurde dabei im letzten schwer löslich und änderte seine intensiv gelbe Farbe, indem

er ganz weiss wurde. Sein Schmelzpunkt ist von 110° — 111° auf 164° — 165° (um 54°) gestiegen, und verdünnte Säuren verseifen ihn nicht mehr.

Sowohl diese Änderung seiner Eigenschaften, wie auch die Analyse, welche auf einen um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Körper, als der vorige, deutete, sprechen für eine Ringschliessung.

Der neue Körper ist aus dem Condensationsprodukt der Base mit Salicylaldehyd beim öfteren Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol durch Oxydation entstanden.

Man kann sich diesen Vorgang folgendermassen vorstellen:



Wobei im letzten Falle der Sauerstoff der Luft oxydiert hat.

0 · 2371 gr. Substanz gaben 0 · 6505 gr CO_2
0 · 1193 gr H_2O.

Berechnet	Gefunden
C % 75 · 00	74 · 84
H % 5 · 36	5 · 60

Dieser — durch Ringschliessung unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff gebildete — Körper ist eine Anhydrobase und zwar das o-Oxybenzenylmethylphenylenamidin.

Condensation des Monomethyl-o-phenylendiamins mit Benzaldehyd.

Gleiche Moleküle der Base und des Aldehyds wurden in ein Kölbchen zusammengebracht. Sie wirkten auf einander sofort, denn man merkte schon beim Zusammenbringen der beiden Substanzen eine bedeutende Erwärmung.

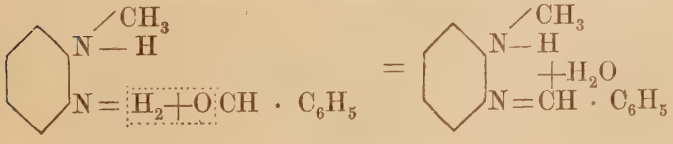
Nachdem diese Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit absolutem Alkohol erhitzt wurde, kühlte man dieselbe ab. Es bildete sich dabei ein sehr dickflüssiges Öl, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarren wollte. Ein Teil von diesem Öl wurde der Destillation unterworfen, wobei es weit über 360° unverändert übergegangen ist und es schieden sich aus dem Destillat nur sehr allmählich farblose Krystalle aus. Ein anderer Teil wurde im absoluten Alkohol gelöst und mit Wasser, worin es vollständig unlöslich war, als eine ölige Substanz gefällt, die aber nach einiger Zeit in gelben Krystallen erstarrte.

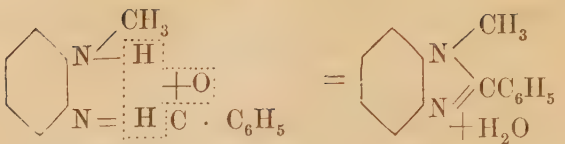
Diese gelben Krystalle wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol farblos und im letzten schwer löslich.

Der so entstandene Körper löst sich leicht in Äther, Benzol, Holzgeist, Chloroform, schwer in Alkohol, noch schwerer in Ligroin und Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170° — 171° C.

Die Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und die Analyse deuteten auf eine Ringschliessung, welche sich in gleicher Weise wie bei der vorigen Condensation vollzogen hat.

Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:





0 · 1242 Substanz gaben 0 · 3671 gr · CO_2
0 · 0657 gr H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C %	80 · 77	80 · 60
H %	5 · 77	5 · 89.

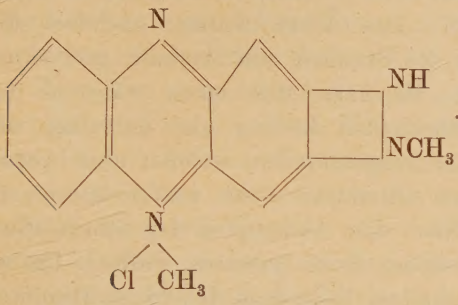
Dieser Körper ist wiederum eine Anhydrobase und zwar das Benzenylmethylphenylenamidin.

Oxydation des Monomethyl-o-phenylendiamins.

3 gr der Base wurden in 50 gr absolutem Alkohol gelöst und zu der alkoholischen Lösung wurden 5 gr concentrierter Salzsäure (wässerige) und 13 gr in wenig Wasser gelöstes Eisenchlorid hinzugefügt. Die Mischung färbte sich im Augenblick, wo das Ferrichlorid hinzukam, tief rot und es schieden sich nach kurzer Zeit kleine, schöne, metallisch glänzende, spiessförmige Nadeln aus, die das salzsaure Salz der Oxydationsbase darstellten.

Man sollte denken, dass bei dieser Operation ein Eisensalz entstände, es zeigte sich jedoch, dass die Substanz beim Verbrennen auf einem Platinblech keinen Rückstand hinterliess und daher eisenfrei war. Nachdem ziemlich alles Salz auskrystallisiert war, wurde es abfiltriert, mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure von der Mutterlauge befreit, dann aus gewöhnlichem heissen Alkohol umkrystallisiert. Dieses Salz, welches sich sehr schwer in Alkohol löste, schied sich erst auf Zusatz von einigen Tropfen conc. Salzsäure krystallinisch aus. Nach ein paarmaligem Umkrystallisieren und vollständigem Auswaschen mit absolutem Alkohol und Äther, wurde dieses Salz mehrere Tage im Exsiccator bei ausgesaugter Luft

getrocknet, dann analysiert. Die procentische Zusammensetzung stimmte für das salzsaure Salz einer Methyldiamidomethylphenazoniumbase, bei der 2 Wasserstoffatome fortoxydiert worden sind. Dieses Salz krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser und es könnte etwa folgende Constitutionsformel besitzen:



$\cdot HCl + 2H_2O$

0 · 3143 gr Substanz gaben 0 · 5631 gr CO_2
0 · 1521 gr H_2O
0 · 1969 gr Substanz gaben 0 · 1641 gr AgCl
0 · 2450 gr „ „ 35 · 5 cc. feuchten Stickstoffgases bei 18° C und 735 mm Druck.

0 · 2310 gr Substanz nahm nach ein paarstündigem Trocknen im Tolluolbad 0 · 0237 gr an Gewicht ab.

	Berechnet		Gefunden
C_{14} —	168	48 · 69	48 · 87
H_{18} —	18	5 · 22	5 · 38
N_4 —	56	16 · 23	16 · 18
Cl_2 —	71	20 · 58	20 · 61
O_2 —	32	9 · 28	
	345	100 · 00	
H_2O %		10 · 44	10 · 26

Das Salz löst sich mit intensiv roter Farbe in Wasser und Benzol, schwer in Alkohol (besonders bei Gegenwart von wenig conc. Salzsäure); in Äther ist es unlöslich. Mit conc. Schwefelsäure giebt es eine intensiv rosa Färbung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 222° C.

Um die freie Base darzustellen, wurde das salzsaure Salz derselben in Wasser gelöst und mit viel Ammoniak versetzt. Doch schien die Base, als solche, stärker als Ammoniak zu sein, denn sie wurde durch letzteres nicht frei. Erst auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein schwarzes Öl aus, welches durch Äther ausgezogen wurde. Der Äther wurde, nachdem die ätherische Lösung 24 Stunden mit Ätzkali getrocknet war, abdestilliert. Es hatte sich schon während des Trocknens der ätherischen Lösung aus derselben ein rother fester Körper ausgeschieden, welcher aber wegen seiner zu geringen Quantität nicht weiter untersucht werden konnte. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, welches nicht erstarren wollte. Um es krystallinisch zu erhalten, löste man das Öl im absoluten Alkohol und überliess es längere Zeit sich selbst; doch wurde es, trotz einpaarwöchentlichem Stehen nicht fest: die ursprünglich rote alkoholische Lösung wurde schwarz, nahm einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch an und am Boden des Kolbens, in dem die Lösung war, hatte sich eine schmierige ölige Masse gebildet, welche nicht fest zu erhalten war. Ein Versuch, die Base fest zu bekommen, indem man das mit Natronlauge gefällte Öl mit Benzol extrahierte und, wie oben, weiter behandelte, führte auch nicht zum Ziel.

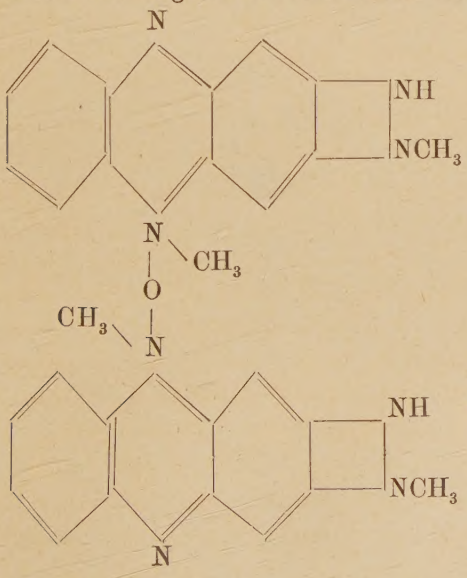
Doch ist es gelungen, diese durch Oxydation des Monomethyl-o-phenylendiamin entstanden Base auf folgende Weise fest zu erhalten: das ein paarmal umkrystallisierte salzsaure Salz derselben wurde in sehr wenig Wasser aufgelöst, die Lösung filtriert und mit Ammoniak neutralisiert. Auf Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge fiel ein grünschwarzes Öl aus. Das Öl zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass nur die direkt mit einem Glasstab geriebenen Teilchen fest werden.

Die frisch erhaltene feste Base wurde, sofort nach dem Absaugen und Auswaschen mit ammoniakhaltigem

Wasser, in einen Exsiccator gestellt und in demselben einige Tage über Ätzkali im luftverdünnten Raume getrocknet. Man konnte sie ausser mit Ammoniak-haltigem Wasser weder mit Alkohol noch mit Wasser allein auswaschen, denn sie ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser äusserst leicht löslich und scheint sich beim Behandeln mit diesen beiden Lösungsmitteln zu zersetzen. Im gleichen Sinne wirkt auf diese Base Äther und Benzol.

Dies alles trug dazu bei, dass man bis jetzt kein Mittel gefunden hat, um diesen Körper analysenrein zu erhalten; bei verschiedenen Krystallisationsversuchen erhielt man diese Base ölig oder amorph. Deswegen wurde der so erhaltene feste rote Körper, ohne umkrystallisiert zu werden, nachdem er ein paar Tage im Exsiccator stand und auf Rückstand nach dem Verbrennen geprüft war, im Mörser gepulvert, wieder getrocknet, dann analysiert.

Der Analyse nach zu urteilen, könnte dieses Oxydationsprodukt ein Anhydrid sein, welches sich aus 2 Molekülen freier Phenazoniumbase gebildet hat. Dasselbe könnte etwa folgende Formel besitzen:



0 · 1982 gr Substanz gaben 0 · 4971 gr CO_2
0 · 1008 gr H_2O
0 · 3104 „ „ „ 65 · 5 cc. feuchten Stickstoffgases bei 24° C und 738 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	— 336	68 · 57	68 · 41
H_{26}	26	5 · 31	5 · 65
N_8	112	22 · 86	22 · 96
O	16	3 · 26	
	490	100 · 00	

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Otto Fischer für seinen bei der Verfassung dieser Arbeit mir erwiesenen Beistand den herzlichsten Dank auszusprechen.